

Determination and optionally regulation of accelerator concentration in zinc phosphonating solution for steel, zinc (alloy)-plated steel and aluminum (alloy) uses biochemical hydrogen peroxide sensor giving electrical signal

Patent number: DE10118552

Publication date: 2002-10-17

Inventor: SCHENZLE BERND (US); SEEMANN JENS (DE);
KLING HANS-WILLI (DE)

Applicant: HENKEL KGAA (DE)

Classification:

- international: C12Q1/00; C23C22/73; C23C22/77; C12Q1/00;
C23C22/73; (IPC1-7): C23C22/13; C23C22/77


- european: C12Q1/00B; C12Q1/00B6; C23C22/73; C23C22/77

Application number: DE20011018552 20010414

Priority number(s): DE20011018552 20010414

Also published as:

 WO02083983 (A3)

 WO02083983 (A2)

Report a data error here

Abstract of DE10118552

Determination (M1) and optionally regulation of accelerator concentration in zinc phosphonating solution containing steel, steel plated with zinc (Zn) (alloy) and/or aluminum (alloy) with a solution containing Zn ions, phosphate ions and specified accelerator(s) (I) comprising determining the (I) concentration using a biochemical hydrogen peroxide sensor that gives an electrical signal with a magnitude, is new.

Phosphation of metal surfaces, comprising steel, steel plated with zinc (Zn) or Zn alloy, aluminum (Al) and/or Al alloy involves spraying or dipping for 3 seconds to 8 minutes with a solution containing 0.2-3 g/l Zn ions and 3-50 g/l phosphate ions, such that the weight ratio of phosphate ions to Zn ions is ≥ 3.7 , and accelerator(s) (I). (I) comprises 0.3-4 g/l chlorate ions, 0.01-0.2 g/l nitrite ions, 0.05-2 g/l m-nitrobenzene sulfonate ions, 0.05-2 g/l m-nitrobenzoate ions, 0.05-2 g/l p-nitrophenol, 0.005-0.15 g/l free or combined hydrogen peroxide, 0.1-10 g/l free or combined hydroxylamine, 0.1-10 g/l reducing sugar, 0.05-4 g/l organic N-oxide, preferably N-methylmorpholine, and/or 0.5-5 g/l organic nitro compound selected from nitroguanidine, nitroarginine, its (m)ethyl and propyl esters and nitrofurfurylidene diacetate. The novelty is that the (I) concentration is determined using a biochemical hydrogen peroxide sensor that gives an electrical signal with a magnitude from which the (I) concentration can be determined.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 18 552 A 1**

⑤1 Int. Cl. 7:
C 23 C 22/13
C 23 C 22/77

②1 Aktenzeichen: 101 18 552.9
②2 Anmeldetag: 14. 4. 2001
④3 Offenlegungstag: 17. 10. 2002

DE 101 18 552 A 1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Schenzle, Bernd, Dr., Troy, Mich., US; Seemann,
Jens, Dr., 40699 Erkrath, DE; Kling, Hans-Willi, Dr.,
42277 Wuppertal, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Bestimmung der Beschleunigerkonzentration in Phosphatierbäder
- ⑤7 Verfahren zum Phosphatieren einer Metalloberfläche mit einer Phosphatierlösung, die einen Beschleuniger enthält, wobei man die Konzentration des Beschleunigers unter Verwendung eines biochemischen Wasserstoffperoxidsensors bestimmt. Beipielsweise kann eine trägerfi-xierte Glucoseoxidase eingesetzt werden.

DE 101 18 552 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen mit wäßrigen, sauren Phosphatierlösungen, die Zink-, und Phosphationen sowie mindestens einen Beschleuniger enthalten.

[0002] Die Phosphatierung von Metallen verfolgt das Ziel, auf der Metalloberfläche festverwachsene Metallphosphatschichten zu erzeugen, die für sich bereits Korrosionsbeständigkeit verbessern und in Verbindung mit Lacken und anderen organischen Beschichtungen zu einer wesentlichen Erhöhung der Haftung und der Resistenz gegen Unterwanderung bei Korrosionsbeanspruchung beitragen. Solche Phosphatierverfahren sind seit langem im Stand der Technik bekannt. Für die Vorbehandlung vor der Lackierung eignen sich insbesondere die Niedrig-Zink-Phosphatierverfahren, bei denen die Phosphatierlösungen vergleichsweise geringe Gehalte an Zinkionen von z. B. 0,5 bis 2 g/l aufweisen. Ein wesentlicher Parameter in diesen Niedrig-Zink-Phosphatierbädern ist das Gewichtsverhältnis Phosphationen zu Zinkionen, das üblicherweise im Bereich > 12 liegt und Werte bis zu 30 annehmen kann.

[0003] Es hat sich gezeigt, daß durch die Mitverwendung anderer mehrwertiger Kationen als Zink in den Phosphatierbädern Phosphatschichten mit deutlich verbesserten Korrosionsschutz- und Lackhaftungseigenschaften ausgebildet werden können. Beispielsweise finden Niedrig-Zink-Verfahren mit Zusatz von z. B. 0,5 bis 1,5 g/l Manganionen und z. B. 0,3 bis 2,0 g/l Nickelionen als sogenannte Triktion-Verfahren zur Vorbereitung von Metalloberflächen für die Lackierung, beispielsweise für die kathodische Elektrotauchlackierung von Autokarosserien, weite Anwendung.

[0004] DE-A-40 13 483 macht Phosphatierverfahren bekannt, mit denen ähnlich gute Korrosionsschutzeigenschaften wie mit den Triktion-Verfahren erzielt werden können. Diese Verfahren verzichten auf Nickel und verwenden statt dessen Kupfer in niedrigen Konzentrationen, 0,001 bis 0,03 g/l. Zur Oxidation des bei der Beizreaktion von Stahloberflächen gebildeten zweiwertigen Eisens in die dreiwertige Stufe dienen Sauerstoff und/oder andere gleichwirkende Oxidationsmittel. Als solche werden Nitrit, Chlorat, Bromat, Peroxy-Verbindungen sowie organische Nitroverbindungen, wie Nitrobenzolsulfonat, angegeben. Die deutsche Patentanmeldung DE 42 10 513 modifiziert diesen Prozeß dadurch, daß als modifizierendes Agens für die Morphologie der gebildeten Phosphatkristalle Hydroxylamin, dessen Salze oder Komplexe in einer Menge von 0,5 bis 5 g/l Hydroxylamin zugegeben werden.

[0005] Die Verwendung von Hydroxylamin und/oder seinen Verbindungen zum Beeinflussen der Form der Phosphatkristalle ist aus einer Reihe von Offenlegungsschriften bekannt. Die EP-A-315 059 gibt als besonderen Effekt der Verwendung von Hydroxylamin in Phosphatierbädern die Tatsache an, daß auf Stahl auch dann noch die Phosphatkristalle in einer erwünschten säulen- oder knotenartigen Form entstehen, wenn die Zinkkonzentration im Phosphatierbad den für Niedrig-Zink-Verfahren üblichen Bereich übersteigt. Die EP-B-596 947 beschreibt die Verwendung von Hydroxylamin in sogenannten "Triktion-Phosphatierbädern", die die zweiwertigen Kationen Zink, Mangan und Nickel enthalten.

[0006] Die EP-B-414 296 offenbart ein Verfahren zur Phosphatierung von Eisen- und Stahloberflächen gemäß der Niedrigzink-Technologie mit einer Phosphatierlösung, der man Wasserstoffperoxid oder Alkaliperborat in einer solchen Menge zugibt, daß die maximale Peroxidkonzentration 17 mg/l beträgt. Dabei kann die Zugabe von Wasserstoffperoxid und/oder Alkaliperborat nach Maßgabe des mit einer

Redox-Elektrode bestimmten elektrochemischen Potentials gesteuert werden.

[0007] Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein neues Verfahren zur Bestimmung und vorzugsweise auch zur Steuerung des Beschleunigergehalts in Zinkphosphatierlösungen bereit zu stellen.

[0008] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, Aluminium und/oder aus Aluminium-Legierungen, bei dem man die Metalloberflächen durch Spritzen oder Tauchen für eine Zeit zwischen 3 Sekunden und 8 Minuten mit einer zinkhaltigen Phosphatierlösung in Berührung bringt, die 0,2 bis 3 g/l Zinkionen und 3 bis 50 g/l Phosphationen, wobei das Gewichtsverhältnis Phosphationen zu Zinkionen mindestens 3,7 beträgt, sowie einen oder mehrere Beschleuniger ausgewählt aus

0,3 bis 4 g/l Chlorationen,
0,01 bis 0,2 g/l Nitriten,
0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,
0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,
0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,
0,005 bis 0,15 g/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,
0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,

0,1 bis 10 g/l eines reduzierenden Zuckers
0,05 bis 4 g/l eines organischen N-Oxids, vorzugsweise N-Methylmorpholin,
0,5 bis 5 g/l einer organischen Nitroverbindung ausgewählt aus Nitroguanidin, Nitroarginin und Methyl-, Ethyl- oder Propylester hiervon und aus Nitrofurfurylidendiäacetat enthält, wobei man die Konzentration des Beschleunigers unter Verwendung eines biochemischen Wasserstoffperoxidsensors bestimmt, der ein elektrisches Signal liefert, aus dessen Höhe die Konzentration des Beschleunigers abgeleitet werden kann.

[0009] Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen mit Phosphatierbädern gemäß der vorstehenden Zusammensetzung sind im Stand der Technik bekannt. Dabei stellt sich stets die Aufgabe, den Beschleunigergehalt, der sich ohne Kontrollmaßnahmen während des Phosphatiervorgangs verringert, zu bestimmen und in der Nähe des erwünschten Sollwerts zu halten. Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß man die Konzentration des Beschleunigers unter Verwendung eines biochemischen Wasserstoffperoxidsensors bestimmt, wobei der Sensor ein elektrisches Signal liefert, aus dessen Höhe die Konzentration des Beschleunigers abgeleitet werden kann. Dabei kann das elektrische Signal ein Spannungssignal oder ein Stromsignal bei einer am Sensor angelegten vorgegebenen elektrischen Spannung sein. Vorzugsweise ermittelt man durch eine Kalibrierkurve, welche Höhe des elektrischen Signals mit welcher Beschleunigerkonzentration korreliert. Anhand dieser vorbestimmten Kalibrierkurve läßt sich im Zuge des erfindungsgemäßen Verfahrens aus der Höhe des elektrischen Signals auf die Konzentration des Beschleunigers schließen. Vorzugsweise stellt man für jeden Beschleuniger, dessen Konzentration bestimmt werden soll, eine eigene Kalibrierkurve auf.

[0010] Die Formulierung "biochemischer Wasserstoffperoxidsensor" drückt aus, daß dieser Sensor auf die Konzentration von Wasserstoffperoxid oder von gelösten Peroxiden oder von organischen Persäuren anspricht. Die Konzentration von Peroxiden kann daher anhand einer Kalibrierkurve unmittelbar aus der Höhe des elektrischen Signals abgeleitet werden. Auch die anderen Redox-aktiven Beschleuniger der vorstehend genannten Liste können mit einem biochemischen Wasserstoffperoxidsensor bestimmt werden, wenn

man entweder die Reaktion des anderen Beschleunigers mit Wasserstoffperoxid oder die in Konkurrenz zur Reaktion mit Wasserstoffperoxid stehende Reaktion des Wasserstoffperoxidsensors mit dem anderen Beschleuniger heranzieht. Beispielsweise ist es denkbar, daß der andere Beschleuniger als Wasserstoffperoxid an sich kein elektrisches Signal des Wasserstoffperoxidsensors hervorrufen würde, dieser andere Beschleuniger jedoch mit Wasserstoffperoxid unter dessen Abbau reagiert. In diesem Falle gibt man der zu untersuchenden Phosphatierlösung eine bekannte Menge von Wasserstoffperoxid zu, mißt die Höhe des elektrischen Signals des Wasserstoffperoxidsensors und ermittelt hieraus anhand einer Eichkurve die tatsächliche Konzentration an Wasserstoffperoxid in der Lösung. Diese ist geringer als es der zugegebenen Menge entsprechen würde, da ein Teil des Wasserstoffperoxids mit dem anderen Beschleuniger in der Lösung reagiert hat.

[0011] Aus der Menge des abreagierten Wasserstoffperoxids kann daher mittelbar auf die Konzentration des anderen Beschleunigers geschlossen werden.

[0012] Eine Alternative zu diesem Mechanismus besteht darin, daß der andere Beschleuniger mit dem Sensor in Konkurrenzreaktion zu Wasserstoffperoxid tritt und so die Signalstärke verändert, die zu einer vorgegebenen Konzentration von Wasserstoffperoxid gehören würde. Man kann daher bei einer vorgegebenen Konzentration von Wasserstoffperoxid eine Kalibrierkurve des Wasserstoffperoxidsensors als Funktion der Konzentration des anderen, eigentlich zu bestimmenden, Beschleunigers durchführen. Die Signalstärke bei vorgegebener Konzentration von Wasserstoffperoxid korreliert dann mit der Konzentration des anderen Beschleunigers in der Lösung. Auf diesem Wege können beispielsweise die Konzentrationen der Beschleuniger Nitrit oder Hydroxylamin bestimmt werden.

[0013] Daher verwendet man im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise Phosphatierlösungen, bei denen der Beschleuniger ausgewählt ist aus 0,01 bis 0,2 g/l Nitriten, 0,005 bis 0,15 g/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form, 0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form.

[0014] Dabei können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens Phosphatierlösungen mit unterschiedlichen weiteren Bestandteilen eingesetzt werden, wie sie im Stand der Technik für die unterschiedlichen Substrate und die verschiedenen Phosphatierv Verfahren bekannt sind.

[0015] Die Zink-Gehalte liegen vorzugsweise im Bereich von 0,4 bis 2 g/l und insbesondere von 0,5 bis 1,5 g/l, wie sie für Niedrig-Zink-Verfahren üblich sind. Das Gewichtsverhältnis Phosphationen zu Zinkionen in den Phosphatierbädern kann in weiten Grenzen schwanken, sofern es im Bereich zwischen 3,7 und 30 liegt. Ein Gewichtsverhältnis zwischen 10 und 20 ist besonders bevorzugt. Vorzugsweise werden in dem erfindungsgemäßen Phosphatierv Verfahren Phosphatierlösungen eingesetzt, die weitere ein- oder zweiwertige Metallionen enthalten, die sich erfahrungsgemäß günstig auf die Lackhaftung und den Korrosionsschutz der hiermit erzeugten Phosphatschichten auswirken. Demgemäß enthält die erfindungsgemäße Phosphatierlösung vorzugsweise zusätzlich eines oder mehrere der folgenden Kationen:

0,1 bis 4 g/l Mangan(II),
0,2 bis 2,5 g/l Magnesium(II),
0,2 bis 2,5 g/l Calcium(II),
0,001 bis 0,2 g/l, vorzugsweise 0,002 bis 0,03 g/l Kupfer(II),
0,1 bis 2 g/l Cobalt(II).

[0016] Erwünschtenfalls können die Phosphatierlösungen zusätzlich Nickelionen enthalten. Aus gesundheitlichen und ökologischen Gründen werden jedoch Phosphatierbäder bevorzugt, die möglichst geringe Gehalte an Nickelionen aufweisen oder erwünschtenfalls auch Nickel-frei sein können. Beispielsweise enthält die Phosphatierlösung in einer bevorzugten Ausführungsform außer Zinkionen als zusätzliche Kationen 0,1 bis 4 g/l Manganionen und 0,001 bis 0,2 g/l, vorzugsweise 0,002 bis 0,03 g/l Kupferionen und nicht mehr als 0,05 g/l, insbesondere nicht mehr als 0,001 g/l Nickelionen. Wünscht man jedoch an der herkömmlichen Triakation-Technologie festzuhalten, können erfindungsgemäße Phosphatierbäder eingesetzt werden, die außer Zinkionen 0,1 bis 4 g/l Manganionen und zusätzlich 0,1 bis 2,5 g/l Nickelionen enthalten. In welcher Form die Kationen in die Phosphatierbäder eingebracht werden ist prinzipiell ohne Belang. Es bietet sich insbesondere an, als Kationenquelle Oxide und/oder Carbonate zu verwenden.

[0017] Bei der Phosphatierung zinkhaltiger Oberflächen hat es sich als günstig erwiesen, den Nitratgehalt des Phosphatierbads auf maximal 0,5 g/l zu begrenzen. Hierdurch wird das Problem der sogenannten Stippenbildung unterdrückt und der Korrosionsschutz insbesondere bei Verwendung nickelfreier Phosphatierbäder verbessert.

[0018] Bei Phosphatierbädern, die für unterschiedliche Substrate geeignet sein sollen, ist es üblich geworden, freies und/oder komplexgebundenes Fluorid in Mengen bis zu 2,5 g/l Gesamtfluorid, davon bis zu 1 g/l freies Fluorid, jeweils berechnet als F^- , zuzusetzen. Bei Abwesenheit von Fluorid soll der Aluminiumgehalt des Bades 3 mg/l nicht überschreiten. Bei Gegenwart von Fluorid werden infolge der Komplexbildung höhere Al-Gehalte toleriert, sofern die Konzentration des nicht komplexierten Al 3 mg/l nicht übersteigt.

[0019] Der pH-Wert einer Phosphatierlösung liegt üblicherweise im Bereich zwischen etwa 2,5 und etwa 3,5. Bei pH-Werten im Bereich von unterhalb etwa 4 und insbesondere unterhalb etwa 3 besteht jedoch die Gefahr, daß der biochemische Wasserstoffperoxidsensor unzuverlässig arbeitet oder sogar beschädigt wird. Deshalb ist es bevorzugt, die Bestimmung der Konzentration des Beschleunigers in einem Teil der Phosphatierlösung durchzuführen, dessen pH-Wert zumindest auf 3, vorzugsweise zumindest auf 4,5 angehoben wurde. Hierfür verwendet man vorzugsweise eine Pufferlösung. Daher besteht eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, daß die Konzentration des Beschleunigers in einer abgepufferten wäßrigen Lösung mit einem pH-Wert im Bereich 3 bis 5,5, insbesondere im Bereich 4,5 bis 5,5 bestimmt wird.

[0020] Vorzugsweise geht man hierbei so vor, daß man einen Teilstrom aus der Phosphatierlösung entnimmt, mit einer Pufferlösung versetzt, die den pH-Wert auf den erwünschten Bereich anhebt und abpuffert und erst dann diese abgepufferte wäßrige Phosphatierlösung mit dem Wasserstoffperoxidsensor in Berührung bringt. Dieses kann chargeweise oder kontinuierlich erfolgen. Selbstverständlich muß bei der Konzentrationsermittlung des Beschleunigers das zugegebene Volumen der Pufferlösung berücksichtigt werden. Bei kontinuierlicher Verfahrensweise kann hierbei eine zeitliche Auflösung im Bereich von 1 Meßwert pro Sekunde erreicht werden. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß zwischen dem Zeitpunkt der Probenahme aus dem Phosphatierbad und der eigentlichen Messung durch Zugabe der Pufferlösung und deren Einmischung in die Phosphatierlösung, vorzugsweise mit Hilfe eines In-line-Mischers, sowie der weitere Transport zum Meßort ungefähr 1 bis 2 Minuten vergehen. Unter den praktischen Bedingungen einer Phosphatieranlage kann dies jedoch als eine praktisch zeit-

lich verlustfreie Messung angesehen werden.

[0021] Unter einem "biochemischen Wasserstoffperoxid-sensor" wird ein Meßelement verstanden, das als Wirkkomponente Moleküle enthält, die im belebten Organismus vorkommen und die dort eine Oxidation eines Substratmoleküls bewirken. Dabei können diese im belebten Organismus vorkommenden Moleküle durch das Anbinden an ein Trägermaterial geringfügig chemisch verändert sein, ohne daß sich hierdurch ihre Reaktivität grundlegend ändert. Solche im belebten Organismus vorkommende Moleküle können beispielsweise Enzyme sein, die zur Herstellung des biochemischen Wasserstoffperoxidsensors auf einem Träger fixiert werden. Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht demnach darin, daß der biochemische Wasserstoffperoxidsensor ein auf einem Träger fixiertes Enzym enthält und die Enzym/Trägereinheit ein elektrisches Signal liefert, auf dessen Höhe auf die Konzentration des Beschleunigers geschlossen wird. Bereits vorstehend wurde erläutert, daß dieses am besten anhand einer zuvor erstellten Kalibrierkurve erfolgt.

[0022] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform hiervon besteht der Träger aus oberflächlich modifiziertem Teflon oder weist eine Beschichtung hiervon auf, wobei das Enzym an das oberflächlich modifizierte Teflon gebunden ist. Teflon ist eine Kurzbezeichnung von Poly(tetrafluorethylen). Die oberflächliche Modifizierung des Teflons besteht vorzugsweise darin, daß man chemisch reaktive Gruppen wie beispielsweise Amino- oder Carboxylgruppen erzeugt. Hierfür kann beispielsweise eine Reaktion unter Plasmabedingungen eingesetzt werden. Zur Anbindung des Enzyms an die funktionellen Gruppen der Teflonoberfläche können geeignete quervernetzende Reagenzien eingesetzt werden, deren Art einerseits von den reaktiven Gruppen der Teflonoberfläche und andererseits von der chemischen Natur des zu fixierenden Enzyms abhängen. Beispielsweise kann man so vorgehen, daß man ein chemisch wenig reaktives Metall wie beispielsweise Platin mit Teflon bedampft, die Oberfläche der Teflonschicht wie vorstehend beschrieben modifiziert und hieran das Enzym oder die Enzyme fixiert.

[0023] Auf dem Träger können ein Enzym oder mehrere Enzyme fixiert sein, die sich in ihrer Wirkung gegenseitig ergänzen. Das eigentlich mit Wasserstoffperoxid reagierende Enzym kann beispielsweise eine Glucoseoxidase sein, deren Reaktion mit Wasserstoffperoxid durch gleichzeitige Anwesenheit einer Katalase gefördert werden kann. Derartige Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise von der Merck KGaA in Deutschland. Zur Anbindung dieser Enzyme an die chemisch modifizierte Teflonoberfläche kann beispielsweise Glutardialdehyd verwendet werden.

[0024] Am direktesten kann das erfindungsgemäße Verfahren bei Phosphatierlösungen eingesetzt werden, die als einzigen Beschleuniger Wasserstoffperoxid enthalten. Als Cobeschleuniger darf jedoch stets Nitrat vorhanden sein, da dies die Arbeitsweise des Sensors nicht beeinflußt. Dabei kann Wasserstoffperoxid in freier oder in gebundener Form, beispielsweise in Form von Persäuren, Perboraten oder von löslichen Peroxiden vorliegen. In allen diesen Fällen steht eine bestimmte Konzentration der Perverbindung mit einer bestimmten Konzentration von Wasserstoffperoxid im Gleichgewicht, die durch den Wasserstoffperoxid-Detektor bestimmt wird. Durch entsprechende Kalibrierkurven kann die Höhe des elektrischen Signals des Wasserstoffperoxidsensors mit der Konzentration der jeweils vorliegenden Perverbindung korreliert werden. Möchte man die Konzentration von Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form bestimmen, puffert man die Meßlösung vorzugsweise auf einen pH-Wert im Bereich von 4,5 bis 5,5 ab.

[0025] Anstelle von Wasserstoffperoxid können jedoch auch andere Beschleuniger wie Nitrit oder Hydroxylamin bestimmt werden. Hierfür nutzt man die bereits weiter oben beschriebene Reaktion des Beschleunigers mit Wasserstoffperoxid oder die Konkurrenzreaktion des Wasserstoffperoxidsensors mit dem Beschleuniger aus. Demnach ist eine alternative Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration von Nitrit oder Hydroxylamin dadurch bestimmt wird, daß man der abgepufferten wäßrigen Lösung eine bekannte Menge Wasserstoffperoxid zusetzt, die Höhe des elektrischen Signals des biochemischen Wasserstoffsensors mißt, mit der theoretisch zu erwartenden Höhe vergleicht und aus der Differenz die Konzentration von Nitrit oder Hydroxylamin ableitet. Dabei puffert man die Probelösung vorzugsweise auf einen pH-Wert im Bereich von 3 bis 4 ab.

[0026] Beim Anheben des pH-Werts der Phosphatierlösung auf den für die Beschleunigerbestimmung bevorzugten pH-Bereich können Metallsalze ausfallen. Diese können zu einer Verunreinigung von Analyseeinheit und Sensor führen und hierdurch die Meßergebnisse beeinflussen. Dieser unerwünschte Effekt kann dadurch verhindert werden, daß man der dem Phosphatierbad entnommenen Meßlösung Komplexbildner für Metallionen zusetzt. Vorzugsweise gestaltet man dies in der Art, daß die Komplexbildner in der Pufferlösung zum Anheben des pH-Werts vorliegen. Als Komplexbildner sind die gängigen Komplexbildner für Schwermetalle wie beispielsweise geminale Diphosphonsäuren, Phosphonocarbonsäuren, Amino(alkylen)phosphonsäuren, Aminocarbonsäuren wie beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure sowie Carbonsäuren mit 2 bis 6 Carboxylgruppen geeignet. Dabei liegt in der Pufferlösung ein Gleichgewicht zwischen Säure- und Salzform vor. Demnach können anstelle der Säuren auch deren Salze verwendet werden, wenn man dies bei der Einstellung des Puffergemischs entsprechend berücksichtigt. Besonders geeignete Säuren sind Citronensäure oder Gluconsäure oder jeweils deren Salze. [0027] Demnach ist es im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, daß die abgepufferte wäßrige Lösung, in der die Bestimmung der Konzentration des Beschleunigers letztlich erfolgt, Komplexbildner wie beispielsweise der vorstehend genannten Art enthält.

[0028] In der bisher beschriebenen Ausführungsform liefert der biochemische Wasserstoffperoxidsensor ein elektrisches Signal, aus dessen Höhe auf die Konzentration des Beschleunigers geschlossen wird. Die Konzentration des Beschleunigers kann im Rahmen einer Protokollführung und/oder einer Qualitätskontrolle auf einem Datenträger aufgezeichnet werden. Dabei kann man anstelle der Beschleunigerkonzentration auch die Höhe des elektrischen Signals des Sensors speichern, aus der jederzeit die zugehörige Beschleunigerkonzentration ermittelt werden kann. Weiterhin kann entweder die Signalthöhe direkt oder die hieraus ermittelte Beschleunigerkonzentration durch eine geeignete Ausgabereinheit angezeigt oder ausgegeben werden, so daß sich Bedienungspersonal über die aktuelle Beschleunigerkonzentration informieren und diese erforderlichenfalls durch Nachdosieren von Beschleuniger in das Phosphatierbad nachstellen kann.

[0029] Die erfindungsgemäßen Verfahrensmerkmale können jedoch auch innerhalb eines Gesamtprozesses eingesetzt werden, bei dem die Konzentration des Beschleunigers automatisch und ohne menschliches Eingreifen auf einem zuvor ausgewählten Sollwert gehalten wird. In dieser Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß automatisch aus der Höhe des von dem biochemischen Wasserstoffperoxidsensor gelieferten elektrischen Signals die Differenz der tatsächlichen Konzentra-

tion des Beschleunigers zur erwünschten Konzentration des Beschleuniger ermittelt und aus einer Vorratslösung soviel Beschleuniger in die Phosphatierlösung zugegeben wird, bis die erwünschte Konzentration erreicht ist.

[0030] Die erfindungsgemäßen Verfahrensmerkmale ermöglichen es also, den Beschleunigergehalt eines Phosphatierbads zumindest in der Nähe eines zuvor eingestellten Sollwerts zu halten. Dabei kann dieser Sollwert selbstverständlich jederzeit durch menschliches Eingreifen verändert werden. Die tatsächliche Konzentration des Beschleunigers im Phosphatierbad wird sich dann auf den neuen Sollwert einregeln.

[0031] Die Veränderung des Sollwerts kann jedoch nicht nur aufgrund menschlichen Eingreifens, sondern auch automatisch im Zuge einer weitergehend automatisierten Verfahrensfolge erfolgen. Beispielsweise kann die Phosphatieranlage von einem Programm nach Art eines Expertensystems gesteuert werden, das Korrelationen zwischen Phosphatierergergebnissen und bestimmten Parametern des Phosphatierbads, beispielsweise des Beschleunigergehalts, kennt oder erkennt und bei Abweichungen der Phosphatierergergebnisse automatisch den Sollwert für den Beschleunigergehalt verändert. Ein auf diese Weise automatisiertes Verfahren zum Steuern einer Behandlungslinie ist in der DE-A-198 57 799 beschrieben.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, Aluminium und/oder aus Aluminium-Legierungen, bei dem man die Metalloberflächen durch Spritzen oder Tauchen für eine Zeit zwischen 3 Sekunden und 8 Minuten mit einer zinkhaltigen Phosphatierlösung in Berührung bringt, die 0,2 bis 3 g/l Zinkionen und 3 bis 50 g/l Phosphationen, wobei das Gewichtsverhältnis Phosphationen zu Zinkionen mindestens 3,7 beträgt, sowie einen oder mehrere Beschleuniger ausgewählt aus
 - 0,3 bis 4 g/l Chlorationen,
 - 0,01 bis 0,2 g/l Nitritionen,
 - 0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,
 - 0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,
 - 0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,
 - 0,005 bis 0,15 g/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,
 - 0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,
 - 0,1 bis 10 g/l eines reduzierenden Zuckers
 - 0,05 bis 4 g/l eines organischen N-Oxids, vorzugsweise N-Methymorpholin,
 - 0,5 bis 5 g/l einer organischen Nitroverbindung ausgewählt aus Nitroguanidin, Nitroarginin und Methyl-, Ethyl- oder Propylester hiervon und aus Nitrofurfurylidendiäacetat.
 enthält, wobei man die Konzentration des Beschleunigers unter Verwendung eines biochemischen Wasserstoffperoxidsensors bestimmt, der ein elektrisches Signal liefert, aus dessen Höhe die Konzentration des Beschleunigers abgeleitet werden kann.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschleuniger ausgewählt ist aus
 - 0,01 bis 0,2 g/l Nitritionen,
 - 0,005 bis 0,15 g/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,
 - 0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form.
3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1

und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung zusätzlich eines oder mehrere der folgenden Kationen enthält:

- 0,1 bis 4 g/l Mangan(II),
- 0,2 bis 2,5 g/l Magnesium(II),
- 0,2 bis 2,5 g/l Calcium(II),
- 0,002 bis 0,2 g/l Kupfer(II),
- 0,1 bis 2 g/l Cobalt(II),
- 0,01 bis 2,5 g/l Nickel(II).

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Beschleunigers in einer abgepufferten wäßrigen Lösung mit einem pH-Wert im Bereich 3 bis 5,5 bestimmt wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der biochemische Wasserstoffperoxidsensor ein auf einem Träger fixiertes Enzym enthält und die Enzym/Trägereinheit ein elektrisches Signal liefert, aus dessen Höhe auf die Konzentration des Beschleunigers geschlossen wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus oberflächlich modifiziertem Teflon besteht oder eine Beschichtung hieraus aufweist und das Enzym an das oberflächlich modifizierte Teflon gebunden ist.

7. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Enzym eine Glucoseoxidase darstellt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration von Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form bestimmt wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration von Nitrit oder Hydroxylamin dadurch bestimmt wird, daß man der abgepufferten wäßrigen Lösung eine bekannte Menge Wasserstoffperoxid zusetzt, die Höhe des elektrischen Signals des biochemischen Wasserstoffsensors mißt, mit der theoretisch zu erwartenden Höhe vergleicht und aus der Differenz die Konzentration von Nitrit oder Hydroxylamin ableitet.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß automatisch aus der Höhe des von dem biochemischen Wasserstoffperoxidsensor gelieferten elektrischen Signals die Differenz der tatsächlichen Konzentration des Beschleunigers zur erwünschten Konzentration des Beschleuniger ermittelt und aus einer Vorratslösung soviel Beschleuniger in die Phosphatierlösung zugegeben wird, bis die erwünschte Konzentration erreicht ist.